

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-206940

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/08	M J H	9053-4 J		
4/649	M F G	9053-4 J		
10/00				

審査請求 有 発明の数 1 F D (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平5-255250	(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
(22)出願日	昭和59年(1984) 9 月14日 手続補正書提出の日	(72)発明者	福井 邦輔 広島県大竹市御園一丁目 2 番 5 号
		(72)発明者	柏 典夫 山口県岩国市室の木町一丁目 2 番 9 号
		(74)代理人	弁理士 小田島 平吉

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂共重合体

(57)【要約】

【構成】 プロピレン含有量 1 モル%を越え、4 0 モル%未満の 1 - ブテン・プロピレンランダム共重合体が提供される。この共重合体は、沸騰酢酸メチル可溶分が 2 重量%以下、融点 T<sub>m</sub> が 5 0 ~ 1 3 0 °C、極限粘度が 0 . 5 ~ 6 d l / g、ならびに n - デカンおよびアセトンの混合溶媒 (容積比 1 / 1 ) への溶解量が 4 × [  $\eta$  ] - 1 . 2 重量%未満で特定される熱可塑性樹脂共重合体である。

【効果】 透明性が良好で、表面粘着性のない樹脂共重合体が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン含有量1モル%を越え40モル%未満の1-ブテン・プロピレンランダム共重合体であって、

(A) 沸騰酢酸メチル可溶分が2重量%以下、

(B) 示差走査型熱量計(DSC)熱分析に基づく融点 $T_m$ が50ないし130℃、

(C) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5ないし6 dl/g、

(D) n-デカンおよびアセトンの混合溶媒(容積比1/1)への溶解量が $4 \times [\eta]^{-1.2}$ 重量%未満で定義づけられることを特徴とする熱可塑性樹脂共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性が良好で、表面粘着性のない1-ブテン・プロピレンランダム共重合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び本発明が解決しようとする課題】従来、軟質あるいは半硬質樹脂の使用されている分野においては、ポリ塩化ビニルが優位に立っていたが、廃棄物焼却時における腐食性ガスの発生あるいは残留モノマーや可塑剤に対する安全性への懸念などの問題から、ポリオレフィン系樹脂への転換が望まれるようになってきた。かかる分野に使用されているポリオレフィン系樹脂のほとんどは、エチレンを主体とする重合体であり、プロピレンや1-ブテンを主体とする重合体は、未だ硬質のものしか提供されておらず、その軟質化に当っては、ゴムやその他軟質化剤を配合することによらざるを得なかった。ところが従来供給されているもののみでは、あらゆる用途に供することはできず、さらに種々の物性の異なる軟質樹脂の提供が望まれていた。

【0003】1-ブテンを主体とする軟質の重合体は、従来提案されている。例えば1-ブテンとプロピレンの軟質のランダム共重合体に関しては、数多くの提案がある。その一つに、三塩化チタンや四塩化チタン系触媒を用いて製造したランダム共重合体に関しては、米国特許第3278504号、同3332921号、英国特許第1018341号、同1084953号などの各明細書に開示されている。ところがこれらのランダム共重合体に共通していることは、組成分布や分子量分布が広く、沸騰酢酸メチル可溶分が多く、共重合体表面に粘着性があるため、商品価値の高い成形品とすることができなかった。そしてその多くのものはランダム性が低く、透明性に劣っていた。

【0004】米国特許第3278504号明細書には、1-ブテン含有量30ないし70モル%のプロピレン・1-ブテン共重合体が示されている。該共重合体は、四塩化チタンや三塩化チタンを用いて製造される旨が記載されているが、このような触媒系で製造された共重合体

は、通常、沸騰酢酸メチル可溶分が20重量%を越え、粘着性があり透明性の悪い樹脂である。

【0005】米国特許第3332921号明細書や英国特許第1084953号明細書にも三塩化チタン触媒を用いて製造した種々の1-ブテン含量の異なる共重合体が開示されているが、これらの中でブテン含有量60ないし98モル%の共重合体については、上記米国特許第3278504号明細書記載の共重合体と同様の性質を有している。

【0006】また英国特許第1018341号明細書によれば、三塩化チタンのような遷移金属ハライドとリン酸の誘導体とを併用して1-ブテン含有量25ないし90モル%の共重合体を得ている。このうち1-ブテン含有量60ないし90モル%の共重合体に関して言えば、アセトン可溶分が1.5重量%以上のものが開示されており、したがって沸騰酢酸メチル可溶分はさらに多い。

【0007】一方、三塩化チタン系触媒を用い高温で重合を行い、非晶質のランダム共重合体を得る方法が特開昭50-38787号公報において知られている。この方法では、酢酸メチル可溶分が20%より多く、引張強度も100 kg/cm<sup>2</sup>より小さく、樹脂的用途に使用できない。

【0008】また、バナジウム系触媒を用いた非晶質ランダム共重合体の製造方法も知られているが、一般に融点が観測されず、引張強度も小さい。

【0009】本出願人は先に、組成分布が狭く、沸騰酢酸メチル可溶分が少なく、表面粘着性のない1-ブテンを主体とする1-ブテン・プロピレンランダム共重合体についての提案を行い、特開昭54-85293号公報において提案した。しかし該公報で提供される1-ブテン・プロピレンランダム共重合体は低結晶性であり、このため剛性が低く、剛さを要求される用途には不向きである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は組成分布が狭く、沸騰酢酸メチル可溶分が少なく、表面粘着性がなく、かつ剛性のある1-ブテン・プロピレンランダム共重合体を得るものと検討を重ねた結果、下記の特性で定義づけられるランダム共重合体が見出され、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明によれば、プロピレン含有量1モル%を越え40モル%未満の1-ブテン・プロピレンランダム共重合体であって、(A) 沸騰酢酸メチル可溶分が2重量%以下、(B) 示差走査型熱量計(DSC)熱分析に基づく融点 $T_m$ が50ないし130℃、(C) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5ないし6 dl/g、(D) n-デカンおよびアセトンの混合溶媒(容積比1/1)への溶解量が $4 \times [\eta]^{-1.2}$ 重量%未満で定義づけられることを特徴とする熱可塑性樹脂共重合体を提供する。

【0012】また、1-ブテンの単独重合体には3種類の結晶型（I型、II型およびIII型）が存在し温度や時間の変化につれて相互の結晶転移を起こすことが知られており、特に常温下ではII型からI型への転移が遅いために実際の使用に際しては、物性の経時変化等、種々の困難を伴うが、本発明の共重合体の場合1-ブテン中にプロピレンがランダムに共重合されているために、II型からI型への転移が速やかに進行し、従って物性の経時変化の小さいことも利点の一つである。

【0013】本発明の1-ブテンランダム共重合体の組成は、1-ブテン成分の含有率が60モル%を越えて99モル%未満、好ましくは65ないし96モル%の範囲であり、プロピレン成分の含有率は1モル%を越えて40モル%未満、好ましくは4ないし35モル%の範囲である。プロピレン成分の含有量が前記範囲より多くなると、低結晶性となり、剛性が低くなると共に、低分子量成分含有量が多くなり、粘着性が悪化するようになる。また、プロピレン含有量が前記範囲より小さくなると、剛性の低いII型結晶から剛性の高いI型結晶への転移が遅くなるため、成形品が成形後に変形するようになり、また物性の経時変化が大きくなる。

【0014】沸騰酢酸メチル可溶分（A）は、組成分布、分子量分布の広狭を示す一つの尺度であり、従来提案の共重合体は沸騰酢酸メチル可溶分（A）が多く、表面粘着性（べた付き）が高い原因となっている。本発明においては、通常20重量%以下、好ましくは1.0重量%以下、一層好ましくは0.5重量%以下である。沸騰酢酸メチル可溶分（A）の定量は1mm×1mm×1mm程度の細片試料を円筒ガラスフィルターに入れ、リフラックス頻度を1回/5分程度にしてソックスレー抽出器で7時間抽出する。可溶分（A）は、抽出残分を真空乾燥器（真空度10mmHg以下）で恒量になるまで乾燥して求める。

【0015】DSCに基づく融点（B）が存在することは、従来提案の非晶質共重合体と区別しうる大きな点の一つである。その結晶性を示す尺度として、DSC熱分析による融解熱量がある。本発明の共重合体は完全溶融状態の比熱曲線（130℃以上240℃以下で示される比熱曲線）を低温側に直線外挿して得られる直線をベースラインとして計算される融解熱量が、例えば5ないし100Joule/gであるのが普通である。

【0016】本発明の共重合体の融点 $T_m$ （℃）は50ないし130℃、好適には70ないし125℃の範囲にある。融点および融解熱量の測定はDSCによって以下の測定条件下で行う。

【0017】すなわち、共重合体試料を200℃で5分間放置後、10℃/mmの速度で-40℃まで冷却し、-40℃で5分間放置する。その後20℃/mmの昇温速度で-40℃から200℃まで測定を行う。

【0018】本発明の1-ブテンランダム共重合体にお

いて、前記DSC融点が存在しかつ、結晶性であることは、X線回折により結晶の回折パターンが観測できることから確認できる。

【0019】また、本発明の1-ブテンランダム共重合体において、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （C）は0.5ないし6dl/g、好ましくは1ないし5dl/gの範囲にある。この特性値は本発明の1-ブテンランダム共重合体の分子量を示す尺度であり、他の特性値と結合することにより前述の優れた性質の共重合体の提供に役立っている。

【0020】本発明の1-ブテンランダム共重合体において、容量比が1:1のn-デカンおよびアセトンの混合溶媒中への溶解量（D）は $4 \times [\eta]^{-1.2}$ 重量%未満、好ましくは $3.5 \times [\eta]^{-1.2}$ 重量%未満の範囲にある。ここで $[\eta]$ は前記極限粘度（C）の数値（デイメンジョンを除く）を意味する。この特性値は本発明の1-ブテンランダム共重合体の低分子量成分が少なく、組成分布が均一であることを示す尺度であって、他の特性値と結合することにより、前述の優れた性質、とくに表面粘着性が少なく良好な剛性を示す1-ブテンランダム共重合体の提供に役立っている。本発明において、該混合溶媒中への共重合体の可溶分量（D）は次の方法によって測定決定される。すなわち、攪拌羽根付150mlのフラスコに、1gの共重合体試料、0.05gの2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール、50mlのn-デカンを入れ、120℃の油浴上で溶解させる。溶解後30分間室温下で自然放冷し、次いで50mlのアセトンを30秒で添加し、10℃の水浴上で60分間冷却する。析出した共重合体と低分子量成分の溶解した溶液をガラスフィルターで濾過分離し、溶液を10mmHg、150℃で恒量になるまで乾燥し、その重量を測定し、前記混合溶媒中への共重合体の可溶分量

（D）を試料共重合体の重量に対する百分率として算出決定する。なお、前記測定法において攪拌は溶解時から濾過の直前まで連続して行う。

【0021】本発明の1-ブテンランダム共重合体において、JIS-K7113の方法によって測定した降伏点応力（E）は50ないし300kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは100ないし250kg/cm<sup>2</sup>、とくに好ましくは110ないし200kg/cm<sup>2</sup>の範囲にあり、JIS-K7113の方法により測定された破断点伸び（F）は200ないし1000%、好ましくは300ないし1000%、とくに好ましくは350ないし1000%の範囲にあり、JIS-K7113の方法により測定した破断点応力（G）は150ないし800kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは250ないし600kg/cm<sup>2</sup>、とくに好ましくは300ないし500kg/cm<sup>2</sup>の範囲にある。これらの降伏点応力（E）、破断点伸び（F）および破断点応力（G）の特性値は、前述の他の特性値と結合することにより、前述の優れた諸性質を備えた共重

合体を提供するのに役立っている。なお、前記降伏点応力(E)、破断点伸び(F)および破断点応力(G)の特性値はJIS K7113の引張試験方法に従って測定される。すなわち、試料はJIS K6758によって成形した厚さ1mmのプレスシートから成形19時間後に打ち抜いたJIS K7113の2号形試料片を用い、25℃の雰囲気下で引張速度50mm/minで上記プレスシート成形20時間後に測定する。降伏点が明瞭に現れない時は20%伸び応力を降伏点応力とした。

【0022】本発明の1-ブテンランダム共重合体は以上に述べた(A)ないし(G)の特性値によって表わされる結合因子を満足し、さらに好ましい本発明1-ブテンランダム共重合体は以下の(H)ないし(J)の特性値をも充足する。

【0023】本発明の1-ブテンランダム共重合体のJIS K6745の方法によって測定したねじり剛性率(H)は500ないし3000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1000ないし2000kg/cm<sup>2</sup>の範囲にある。ねじり剛性率の測定方法としては、JIS K6758によって成形した厚さ1mmのプレスシートから成形9日後に打ち抜いた縦64mm、横6.35mmの短冊状試験片を用い、プレスシート成形10日後、25℃の雰囲気下、50ないし60度のねじり角で加重後5秒の値を測定する。

【0024】また、本発明の1-ブテンランダム共重合体のJIS K7113の方法によって測定したヤング率(I)は1000ないし6000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1500ないし6000kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは1700ないし5000kg/cm<sup>2</sup>、とくに好ましくは2000ないし5000kg/cm<sup>2</sup>の範囲にある。ヤング率は前記(E)、(F)および(G)と同様の引張試験方法によって測定した。

【0025】本発明の1-ブテンランダム共重合体の1-ブテン含有率の標準偏差値σ(J)は15モル%以下、好ましくは10モル%以下の範囲である。該標準偏差値σは該1-ブテンランダム共重合体のランダム性を示す尺度であって、前記特性値(A)ないし(G)に加えてさらに特性値(J)を満足する本発明の共重合体はより優れた物性を示す。本発明の共重合体の標準偏差値σは、該共重合体の組成分布に基づいて次式に従って算出決定した。なお、該共重合体の組成分布は、p-キシレン溶媒で抽出温度を10ないし130℃まで5℃毎の段階的に変化させる抽出型カラム分別法によって測定し、この際一定温度での抽出には共重合体試料10gに対してp-キシレン2リットルを用い、4時間の抽出を行った。

【0026】

【数1】

$$\sigma = \left[ \int_0^{100} (X - \bar{X})^2 f(X) dX \right]^{1/2}$$

ここでXは共重合体の1-ブテンの平均含有量(モル%)、 $\bar{X}$ は1-ブテン含有量(モル%)、f(X)は含有量(モル%)を持つ成分の微分重量分率を示す。上述の如く規定される本発明の共重合体のうち適当に軟かく、常温での結晶転移速度が速いところから、とくに1-ブテン含有量70ないし95モル%の共重合体が好ましい。

【0027】以上のような諸性質を有する限り、本発明の共重合体に、微量の他のα-オレフィン、例えばエチレンが共重合されていてもよい。

【0028】前記のような諸性質を有するプロピレン含有量1モル%を越え40モル%未満のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、例えば

(a) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよびジエステルを必須成分とする高活性チタン触媒成分、(b) 有機アルミニウム化合物触媒成分および(c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分から形成される触媒の存在下に、約20ないし約200℃の温度で、1-ブテンおよびプロピレンを共重合することによって得ることができる。触媒成分、共重合条件、その他の共重合体製造条件は以下に詳しく述べることから、本発明の共重合体に前記特性(A)ないし(G)を目安として、実験的に容易に選択設定することができる。従来の文献未記載の特性値を有する本発明の1-ブテンランダム共重合体の存在ならびにその共重合体の優れた性質が明らかにされたのであるから、本発明の共重合体に特定された特性値(A)ないし(G)、さらに補助的な特性値(H)ないし(J)を目安として、本発明の1-ブテンランダム共重合体の製造条件を実験的に容易にかつ適宜に選択設定することができる。

【0029】高活性チタン触媒成分(a)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよびジエステルを必須成分として含有する。このようなチタン触媒成分(a)としては、マグネシウム/チタン(原子比)が好ましくは約2ないし約100、一層好ましくは約4ないし約70、ハロゲン/チタン(原子比)が好ましくは約4ないし約100、一層好ましくは約6ないし約40、ジエステル/チタン(モル比)が好ましくは約0.2ないし約10、一層好ましくは約0.4ないし約6の範囲にあるのが好ましい。また、その比表面積は、好ましくは約3m<sup>2</sup>/g以上、一層好ましくは約40m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは約100m<sup>2</sup>/gないし約800m<sup>2</sup>/gである。

【0030】このようなチタン触媒成分(a)は、室温におけるヘキサン洗浄のような簡単な手段によって実質的にチタン化合物を脱離しないのが普通である。そのX線スペクトルが触媒調製に用いた原料マグネシウム化合物の如何にかかわらず、マグネシウム化合物に関して非

晶性を示すか、またはマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べ、好ましくは非常に非晶化された状態にある。

【0031】チタン触媒成分(a)は、前記必須成分以外に、触媒性能を大きく悪化させない限度において、他の元素、金属、官能基、電子供与体などを含有していてもよい。さらに有機や無機の希釈剤で希釈されていてもよい。他の元素、金属、希釈剤などを含有する場合には、比表面積や非晶性に影響を及ぼすことがあり、その場合には、そのような他成分を除去したときに前述したような比表面積の値を示しかつ非晶性を示すものであることが好ましい。

【0032】チタン触媒成分(a)を製造するには、マグネシウム化合物(またはマグネシウム金属)、チタン化合物およびジエステルまたはジエステル形成性化合物(ジエステルを形成する化合物)を、他の反応試剤を用いまたは用いずして相互に接触させる方法を採用するのがよい。その調製は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする従来公知の高活性チタン触媒成分の調製法と同様に行うことができる。例えば、特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-87489号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-43094号、同55-135102号、同55-135103号、同56-811号、同56-11908号、同56-18606号公報などに開示された方法に準じて製造することができる。

【0033】これらチタン触媒成分(a)の製造方法の数例について、以下に簡単に述べる。

【0034】(1)マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下または不存在下に、粉碎しまたは粉碎することなく、電子供与体および／または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、または予備処理せずに得た固体と、反応条件下に液相をなすチタン化合物とを反応させる。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

【0035】(2)還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と、液状チタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる。

【0036】(3)(2)で得られるものに、チタン化合物をさらに反応させる。

【0037】(4)(1)や(2)で得られるものに電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる。

【0038】(5)マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下または不存在下に、およびチタン化

合物の存在下に粉碎し、電子供与体および／または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、または予備処理せずに得た固体を、ハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

【0039】これらの調製法の中では、触媒調製において、液状のハロゲン化チタンを使用したものあるいはチタン化合物使用後、あるいは使用の際にハロゲン化炭化水素を使用したのが好ましい。

【0040】上記調製において用いられる電子供与体は、ジエステルまたはジエステル形成性化合物のみである必要はなく、アルコール、フェノール、アルデヒド、ケトン、エーテル、カルボン酸、カルボン酸無水物、炭酸エステル、モノエステル、アミンなどジエステル以外の電子供与体も使用することができる。

【0041】高活性チタン触媒成分(a)中の必須成分であるジエステルとしては、1個の炭素原子に2個のカルボキシル基が結合しているジカルボン酸のエステルもしくは相隣る2個の炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合しているジカルボン酸のエステルであることが好ましい。このようなジカルボン酸のエステルにおけるジカルボン酸の例としては、マロン酸、置換マロン酸、コハク酸、置換コハク酸、マレイン酸、置換マレイン酸、フマル酸、置換フマル酸、脂環を形成する1個の炭素原子に2個のカルボキシル基が結合した脂環ジカルボン酸、脂環を形成する相隣る2個の炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した脂環ジカルボン酸、オルソ位にカルボキシル基を有する芳香族ジカルボン酸、複素環を形成する相隣る2個の炭素原子にカルボキシル基を有する複素環ジカルボン酸などのジカルボン酸のエステルを挙げることができる。

【0042】上記ジカルボン酸のより具体的な例としては、マロン酸；メチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、アリル(allyl)マロン酸、フェニルマロン酸、などの置換マロン酸；コハク酸；メチルコハク酸、ジメチルコハク酸、エチルコハク酸、メチルエチルコハク酸、イタコン酸などの置換コハク酸；マレイン酸；シトラコン酸、ジメチルマレイン酸などの置換マレイン酸；シクロペンタン-1,1-ジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1,6-ジカルボン酸、シクロヘキセン-3,4-ジカルボン酸、シクロヘキセン-4,5-ジカルボン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、1-アリルシクロヘキサン-3,4-ジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；フタル酸、ナフタリン-1,2-ジカルボン酸、ナフタリン-2,3-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；フラン-3,4-ジカルボン酸、4,5-ジヒドロフラン-2,3-ジカルボン酸、ベンゾピラン-3,4-ジカルボ

ン酸、ピロール-2,3-ジカルボン酸、ピリジン-2,3-ジカルボン酸、チオフエン-3,4-ジカルボン酸、インドール-2,3-ジカルボン酸などの複素環ジカルボン酸;の如きジカルボン酸を例示することができる。

【0043】上記ジカルボン酸のエステルのアルコール成分のうち少なくとも一方が炭素数2以上、とくには炭素数3以上のものが好ましく、とりわけ両アルコール成分ともに炭素数2以上、とくには炭素数3以上のものが好ましい。例えば上記ジカルボン酸のジエチルエステル、ジイソプロピルエステル、ジ $n$ -プロピルエステル、ジ $n$ -ブチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-tert-ブチルエステル、ジイソアミルエステル、ジ $n$ -ヘキシルエステル、ジ-2-エチルヘキシルエステル、ジ $n$ -オクチルエステル、ジイソデシルエステル、エチル $n$ -ブチルエステルなどを例示することができる。

【0044】前記(a)高活性チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有するまたは有しないマグネシウム化合物である。前者の例としてはマグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどがあげられる。これらマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いる事もでき、また、液状状態であっても固体状態であってもよい。一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム;メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド;フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド;エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、 $n$ -オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム;フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム;ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導し

たものあるいは、触媒成分の調製時に誘導したものであってもよい。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。これらの中で好ましいマグネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

【0045】チタン触媒成分(a)の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、例えば $Ti(OR)_gX_{4-g}$ ( $R$ は炭化水素基、 $X$ はハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$ )で示される4価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン; $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(Oi_{80}C_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン; $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン; $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン; $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにはテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいのは四塩化チタンである。これらチタン化合物は単味で用いてもよい、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン炭化水素などに希釈して用いてもよい。

【0046】チタン触媒成分(a)の調製において、チタン化合物、マグネシウム化合物および担持すべき電子供与体、さらに必要に応じて使用されることのある他の電子供与体、例えばアルコール、フェノール、モノカルボン酸エステルなど、ケイ素化合物、アルミニウム化合物などの使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えば、マグネシウム化合物1モル当り、担持すべき電子供与体約0.1ないし約10モル、チタン化合物約0.05ないし約1000モル程度の割合とすることができる。

【0047】以上のように得られる高活性チタン触媒成分(a)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(b)およびSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分(c)の組合せ触媒を用いる。

【0048】上記(b)成分としては、(i)少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式

【0049】

【化1】 $R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$

(ここで $R^1$ および $R^2$ は炭素原子、通常1ないし15

個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン、mは $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii)一般式

【0050】

【化2】 $M^1AlR^1_4$

(ここで $M^1$ はLi、Na、Kであり、 $R^1$ は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

【0051】前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式

【0052】

【化3】 $R^1_mAl(OR^2)_{3-m}$

(ここで $R^1$ は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)、一般式

【0053】

1

アルコキシドのほかに、 $R_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有す

る部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどの如きジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどの如きアルキルアルミニウムジヒドリドなど、その他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム。

【0056】前記(ii)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示できる。

【0057】また(i)に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として、例えば $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、

【0058】

【化6】

\*【化4】 $R^1_mAlH_{3-m}$

(ここで $R^1$ は前記と同じ。mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)、一般式

【0054】

【化5】 $R^1_mAl(OR^2)_nX_q$

(ここで $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

【0055】(i)に属するアルミニウム化合物の例としては、以下の如き化合物を例示できる。トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどをトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどの如きジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどの如きアルキルアルミニウムセスキ

\*

20※

$(C_2H_5)_2AlNaAl(C_2H_5)_2$ 、

↓  
 $C_2H_5$

などを例示できる。

【0059】これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

【0060】Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分(c)は例えばアルコキシシラン、アリーロキシシラン(aryloxysilane)などである。このような化合物の例として、式 $R_nSi(OR^1)_{4-n}$ 〔式中、 $0 \leq n \leq 3$ 、Rは炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基など、またはハロゲン； $R^1$ は炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基など；但し、n個のR、(4-n)個の $OR^1$ 基は同一でも異なってもよい〕で表わされるケイ素化合物を挙げることができる。また、他の例としては、 $OR^1$ 基を有するシロキサン類、カルボン酸のシリルエステルなどを挙げることができる。また、さらに他の例として2個以上のケイ素原子が、酸素または窒素原子を介して互いに結合されているような化合物を挙げることができる。以上の有機ケイ素化合物はSi-O-C結合を有しない化合物とO-C結合を有する化合物を予め反応させておき、あるいは重合の場で反応させ、Si-O-C結合を有する化合物に変換させて用いてもよい。このような例として、例えばSi-O-C結合を有しないハロゲン含有シラン化合物またはシリコンハイドライドと、アルコキシ基含有アルミニウム化合物、アルコキシ基含有マグネシウム化合物、その他金属アルコラート、

※

50

アルコール、ギ酸エステル、エチレンオキシド等との併用を例示することができる。有機ケイ素化合物はまた他の金属（例えばアルミニウム、スズなど）を含有するものであってもよい。

【0061】より具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ（ $\alpha$ -1-1y1oxy）シラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジエチルテトラエトキシジシロキサン、フェニルジエトキシジエチルアミノシランなどを例示することができる。これらの中でとくに好ましいのは、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルメトキシシラン等の前記式 $R_nSi(OR^1)_{4-n}$ で示されるものであり、中でもこの式において $n$ が0または1のも

【0062】1-ブテンとプロピレンの共重合は、液相、気相の何れの相においても行うことができるが、とくに液相において共重合体が溶解する条件で行うのが好ましい。液相で共重合を行う場合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油のような不活性溶媒を反応媒体としてもよいが、オレフィンそれ自身を反応媒体とすることもできる。触媒の使用量は、反応容積1リットル当り、(a)成分をチタン原子に換算して約0.0001ないし約1.0ミリモル、(b)成分を(a)成分中のチタン原子1モルに対し、(b)成分中の金属原子が約1ないし約2000モル、好ましくは約5ないし約500モルとなるように、また(c)成分を、(b)成分中の金属原子1モル当り、(c)成分中のSi原子が約0.001ないし約10モル、好ましくは約0.01ないし約2モル、とくに好ましくは約0.05ないし約1モルとなるようにするのが好ましい。

【0063】これらの各触媒成分(a)(b)(c)は共重合時に三者を接触させても良いし、また共重合前に接触させても良い。この共重合前の接触に当っては、任

意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、また各成分の一部を二者ないし三者接触させてもよい。またさらに共重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であっても良いし、オレフィン雰囲気下であっても良い。

【0064】共重合温度は適宜に選択することができ、好ましくは約20ないし約200℃、一層好ましくは約50ないし約180℃程度、圧力も適宜に選択でき、大気圧ないし約100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約2ないし約50kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧条件下で行うのが好ましい。

【0065】プロピレン含有量1モル%を越え40モル%以下の共重合体を製造するための1-ブテンとプロピレンの供給割合は、重合圧力などによって適宜に選択できる。例えば、1-ブテン/プロピレン（モル比）が1ないし1000程度である。分子量の調節は、重合温度、触媒成分の使用割合などの重合条件を変えることによってある程度調節できるが、重合系中に水素を添加するのが最も効果的である。

【0066】本発明の1-ブテンランダム共重合体は、べた付きがなく、既述の如く他に種々の特性を備えている点において従来提案のものとは異なっている。この1-ブテンランダム共重合体は、押出成形、中空成形、射出成形、プレス成形、真空成形など既存の成形方法により、パイプ、フィルム、シート、中空容器、その他各種製品に成形でき、各種用途に供することができる。とくに耐ブロッキング性、ヒートシール性が良好であるところから、包装用フィルムとして好適である。前記性質により、金属等の保護フィルムとしても好適に使用される。また、降伏点応力が大きいため、温水用パイプとしても好適である。

【0067】成形に際し、各種安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、顔料、無機または有機の充填剤を配合することができる。これらの例として、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、トコフェロール類、アスコルビン酸、ジラウリルチオジプロピオネート、リン酸系安定剤、脂肪酸モノグリセライド、N,N-(ビス-2-ヒドロキシエチル)アルキルアミン、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、ステアリン酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、ハイドロタルサイト、タルク、クレイ、石こう、ガラス繊維、チタニア、炭酸カルシウム、カーボンブラック、石油樹脂、ポリブテン、ワックス、合成または天然ゴムなどであってもよい。

【0068】本発明の共重合体は、また、他の熱可塑性樹脂と混合して用いることもできる。これらの例として高密度、中密度または低密度のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、サーリンA、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、これらの無水マレイン酸グラフト物などを例示することができる。

#### 【0069】

【実施例】次に、本発明の1-ブテンランダム共重合体を実施例によって具体的に説明する。

#### 【0070】実施例1

チタン触媒成分(a)の調製

無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25mlおよび2-エチルヘキシルアルコール23.4ml(150mmol)を130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11g(7.5mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8mmol)中に1時間に渡って全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフラレート2.68ml(12.5mmol)を添加し、これにより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後濾過にて固体部を採取し、この固体部を200mlのTiCl<sub>4</sub>にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び濾過にて固体部を採取し、110℃デカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分に洗浄する。以上の製造方法にて合成されたチタン触媒成分(a)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られたチタン触媒成分(a)の組成はチタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0wt%およびジイソブチルフラレート20.9重量%であった。

#### 【0071】重 合

攪拌翼を備えた20リットルのSUS製重合器を用いて連続的に1-ブテンとプロピレンの共重合反応を行った。すなわち重合器上部から1-ブテンを毎時5kg、プロピレンを毎時100gの速度で連続的に供給する。一方重合器下部から重合中の重合液が常に10リットルになるように連続的に重合液を抜き出す。触媒としてチタン触媒成分(a)を毎時0.03mmol、トリエチルアルミニウムを毎時10mmol、ビニルトリエトキシシランを毎時0.5mmol連続的に供給した。水素は重合器上部の気相中の水素分圧が1.0kg/cm<sup>2</sup>になるように連続的に供給した。

【0072】共重合反応は重合器外部にとりつけられたジャケットに冷却水を供給することにより、重合器内を60℃に保った。

【0073】重合器下部から抜き出した重合液から未反応の1-ブテンとプロピレンを大気圧下で除去し、得られた重合体はさらに100℃で一昼夜減圧乾燥した。

【0074】以上の操作で1-ブテン・プロピレン共重合体が毎時580gの速度で得られた。重合結果を表Aに示す。

#### 【0075】実施例2~4

プロピレン供給量を表Aに記載した量に変更する以外は実施例1と同様に重合を行った。その結果も表Aに示す。

#### 【0076】比較例1

プロピレン供給量を表Aに記載した量に変更する以外は実施例1と同様に重合を行った。その結果も表Aに示す。

#### 【0077】比較例2

プロピレン供給を無くす以外は実施例1と同様に重合を行った。その結果も表Aに示す。

#### 【0078】比較例3、4

触媒として三塩化チタン(東邦チタニウム社製TAC-141)を毎時10mmol、ジエチルアルミニウムクロリドを毎時20mmol供給し、表Aに記載された量のプロピレンを供給した。その他は実施例1と同様に行った。その結果も表Aに示す。

#### 【0079】比較例5

チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム20g、安息香酸エチル5.0mlおよびメチルポリシロキサン(粘度100cs)3.0mlを窒素雰囲気中直径15mmのステンレス鋼製ボール2.8kgを収容した内容積800ml、内直径100mmのステンレス鋼製ボールミル容器に装入し、衝撃の加速度7Gで24時間接触させる。得られた共粉砕物20gを四塩化チタン200ml中に懸濁させ、80℃で2時間攪拌下に接触した後、固体部を熱いうちにガラスフィルターで濾過し、洗液中に遊離の四塩化チタンが検出されなくなるまで精製ヘキサンで充分洗浄後、減圧下で乾燥し、チタン複合体を得る。

【0080】該成分は原子換算でチタン1.9重量%、塩素65重量%、マグネシウム23重量%、安息香酸エチル7.7重量%を含む。

#### 【0081】重 合

チタン触媒成分を毎時0.2mmol、トリエチルアルミニウムを毎時10mmol、P-トルイル酸メチルを毎時3.3mmol供給し、表Aに記載された量のプロピレンを供給した。その他は実施例1と同様に行った。その結果も表Aに示す。

#### 【0082】実施例5

実施例1に、エチレンを毎時10g追加供給して重合を

行った。その結果も表Aに示す。

【0083】実施例6

水素分圧を2.0 kg/cm<sup>2</sup>に変更する以外は実施例3と同様に重合を行った。その重合結果を表Aに示す。

【0084】比較例6

\* 水素分圧を2.5 kg/cm<sup>2</sup>に変更し、プロピレン供給量を0.35 kg/hrに変更する以外は比較例5と同様に重合を行った。その重合結果を表Aに示す。

【0085】

【表1】

\*  
表 A

	供給モノマー		プロピレン 含 量 (モル%)	メチル 可溶分 (%)	標準 偏差 (モル%)	融 点 (℃)	極 限 粘 度 (dl/g)
	1-ブテン (kg/hr)	プロピレン (kg/hr)					
実施例1	5.0	0.1	5.3	0.13	3.5	123	3.7
" 2	"	0.2	10.2	0.16	3.7	117	3.4
" 3	"	0.4	21.6	0.24	3.4	113	3.0
" 4	"	0.6	32.4	0.31	3.5	98	2.8
" 5	"	<div> <div>プロピレン</div> <div>0.1</div> <div>エチレン</div> <div>0.01</div> </div>	<div> <div>プロピレン</div> <div>4.8</div> <div>エチレン</div> <div>0.7</div> </div>	0.17	—	121	3.6
" 6	"	0.4	20.8	0.32	3.5	114	2.1
比較例1	"	0.8	45.8	0.44	4.0	82	2.7
" 2	"	無 し	0	0.07	—	127	3.9
" 3	"	0.2	13.6	2.3	14.6	116	3.6
" 4	"	0.4	29.0	2.9	16.3	101	3.3
" 5	"	"	25.3	0.15	4.2	103	3.1
" 6	"	0.35	19.4	0.35	4.0	110	1.9

【0086】

※ ※【表2】

19

20

表 A (つづき)

	n-デカン/アセトン 混合溶媒可溶分 (%)	$4 \times [\eta]^{-1/2}$	降伏点 応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断点 伸び (g)	破断点 応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	ねじり 剛性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例1	0.4	0.83	158	400	480	1500	3100
" 2	0.5	0.92	147	410	460	1400	2900
" 3	0.5	1.07	125	390	410	1300	2500
" 4	0.6	1.16	106	350	350	1100	2100
" 5	0.5	0.85	151	440	490	1400	3000
" 6	1.0	1.64	130	380	400	1400	2600
比較例1	1.2	1.21	76	450	260	730	1300
" 2	0.3	0.78	95	380	430	1600	1900
" 3	2.1	0.85	62	430	330	650	1300
" 4	2.4	0.95	76	460	360	720	1500
" 5	1.5	1.03	78	530	320	620	1400
" 6	2.4	0.88	83	470	330	700	1500

【0087】応用例1～6、比較応用例1～6

前記各実施例および各比較例の1-ブテン・プロピレン共重合体とポリプロピレン樹脂(〔 $\eta$ 〕2.0、エチレン含量2.0モル%)とを1:3の割合で熔融混合した後、30mmφの押出機を用いて成形温度200～250℃

\* 0℃で厚み30μのT-die filmを作成した。このフィルムについてブロッキング性を評価した。結果を表Bに示した。

【0088】

【表3】

表 B

		1-ブテン・プロピレン コポリマー	ブロッキング値 (g/cm)	
			1日後	7日後
応用例 1		実施例 1	2.1	2.5
" 2		" 2	2.4	2.6
" 3		" 3	2.9	3.3
" 4		" 4	3.0	3.5
" 5		" 5	2.5	3.0
" 6		" 6	3.2	4.5
比較応用例 1		比較例 1	3.5	6.0
" 2		" 2	1.5	1.8
" 3		" 3	>10	>10
" 4		" 4	>10	>10
" 5		" 5	3.8	7.5
" 6		" 6	4.1	9.6

【0089】〔ブロッキング性の評価法〕ASTM D 1893に準じて評価した。巾10cm、長さ15cmのフィルム同志を重ね合わせ、2枚のガラス板ではさみ10kgの荷物を乗せ、50℃エアー・オープン中に放置する。1日後および7日後にサンプルを取出し、ハクリ強度を万能試験機で測定し、1cm当りのハクリ強度\*

\*をブロッキング値とした。

【0090】

【発明の効果】本発明に従えば、透明性が良好で、表面粘着性のない1-ブテンランダム共重合体が提供される。

**DERWENT-ACC-NO:** 1994-287964

**DERWENT-WEEK:** 199644

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Thermoplastic 1-butene propylene  
copolymer has improved rigidity,  
narrower mol.wt. distribution and  
reduced boiled methyl acetate soluble  
content

**INVENTOR:** FUKUI K; KASHIWA N

**PATENT-ASSIGNEE:** MITSUI PETROCHEM IND CO LTD  
[MITC]

**PRIORITY-DATA:** 1993JP-255250 (September 14, 1984)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 06206940 A	July 26, 1994	JA
JP 2540285 B2	October 2, 1996	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL- NO</b>	<b>APPL- DATE</b>
JP 06206940A	N/A	1993JP- 255250	September 14, 1984
JP 2540285B2	Previous Publ	1993JP- 255250	September 14, 1984

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C08F4/649 20060101
CIPS	C08F10/00 20060101
CIPS	C08F210/08 20060101
CIPS	C08F4/60 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 06206940 A**BASIC-ABSTRACT:**

Thermoplastic 1-butene propylene random copolymer has (1) a propylene content of 1-40 mol.%, (2) a boiled-methyl acetate soluble content of below 2 wt.%, (3) a m.pt. (MT) of 50-130 deg.C measured in DSC, (4) an inherent viscosity (micron) of 0.5-6 dl/g measured in decalin at 135 C and (5) a mixed solvent soluble content of below 4 x (micron)-1.2 wt.%, solvent consists of n-decane and acetone (1/1 by vol.).

**USE/ADVANTAGE** - The random copolymer with improved

rigidities, narrower molecular weight distribution and reduced boiled methyl acetate soluble content, is obtd.. The copolymer gives articles with reduced surface tackiness.

In an example, 76g (50 m mol) of  $\text{MgCl}_2$ , 25 ml of decane and 23.4 ml (150 m mol) of 2-ethylhexylalcohol are mixed at 130 deg. C for 2 hrs.. The catalysts were obtd. from the mixt., 1.11 g (7.5 m mol) of phthalic anhydride, 400 ml of  $\text{TiCl}_4$  and 2.68 ml (12.4 m mol) of diisobutylphthalate. 5 kg/H of 1-butene and 100 g/H or propylene were fed at the upper parts of the 20 L:autoclave 0.03 m mol/H (in terms of Ti) of the catalysts. 10 m mol/H of  $\text{Al}(\text{Et})_3$  and 0.5 m mol/H of vinyl triethoxysilane were fed in the autoclave.  $\text{H}_2$  gas is fed to keep the inner pressure at 1.0 kg/cm<sup>2</sup>. The polymerisation was carried out at 60 deg.C. The reaction mixt. was issued from the autoclave as the mixt. in the autoclave keeps at 10 L.580 g/H of random copolymer (propylene content = 5.3 mol %, boiled methyl acetate soluble content = 0.13 %, melting point = 120 deg.C, inherent viscosity = 3.7 dl/g, standard deviation = 3.5 mol.%).

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.0/0

**TITLE-TERMS:** THERMOPLASTIC BUTYLENE  
 PROPYLENE COPOLYMER  
 IMPROVE RIGID NARROW  
 MOLECULAR WEIGHT  
 DISTRIBUTE REDUCE BOILING  
 METHYL ACETATE SOLUBLE  
 CONTENT

**DERWENT-CLASS:** A17

**CPI-CODES:** A04-G04; A04-G09; A09-A; A09-A05;

**UNLINKED-DERWENT-  
REGISTRY-NUMBERS:**

; 0517U ; 0659U ;  
1801U ; 5306U ;  
5353U ; 5400U

**ENHANCED-POLYMER-  
INDEXING:**

Polymer Index [1.1]  
017 ; G0044 G0033  
G0022 D01 D02 D12  
D10 D51 D53 D58 D83  
R00964 1145; G0055  
G0044 G0033 G0022  
D01 D02 D12 D10 D51  
D53 D58 D84 R00805  
11179; H0022 H0011;  
H0113 H0011; H0317;  
L9999 L2528 L2506;  
P1150;

Polymer Index [1.2]  
017 ; B9999 B3930\*R  
B3838 B3747; B9999  
B5107\*R B4977 B4740;  
B9999 B3678 B3554;  
B9999 B5607 B5572;  
B9999 B3510\*R B3372;  
ND04;

Polymer Index [1.3]  
017 ; G3281 D00 D70  
Ti 4B Tr Cl 7A R05353  
129667; C999 C033  
C000; C999 C293;

Polymer Index [1.4]

017 ; D01 D11 D10 D50  
D68 D86 Al 3A R00659  
351; D00 D70 Mg 2A Cl  
7A R01801 99995;  
C999 C124 C113; C999  
C293;

Polymer Index [1.5]  
017 ; G1401 G1398 D01  
D24 D22 D32 D42 D50  
D65 D88 F39 E00 E19  
R00517 919; G3123  
D01 D11 D10 D19 D18  
D31 D50 D63 D93 F41  
E00 E19 R24044  
142370; G0691 G0022  
D01 D11 D10 D12 D51  
D53 D58 D88 F86 F87  
R05400 64371; C999  
C146 C113; C999 C293;

Polymer Index [1.6]  
017 ; D00 D09 H\*  
R01532 97153; C999  
C215; C999 C293;

## **POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:**

0038

0055

0058

0061

0064

0067

0076

0079

0139

0142

0145

0172

0205

0226

0250

0257

2048

2049

2054

2066

2071

2122

2559

2575

2586

2621

2628

2667

3151

**Multipunch Codes:**

02&

034

041

046

050

051

06-

07&

08&

09&

09-

10&

106

15&

17-

18&

18-

19&

19-

20-

229

27&

278

279

280

282

284

287

297

398

512

532

537

551

560

566

575

58&

583

589

590

604

608

679

689

691

724

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1994-131217